

JP8295856

Publication Title:

TACKY ADHESIVE TAPE OR SHEET

Abstract:

Abstract of JP 8295856

(A) Translate this text PURPOSE: To obtain a tacky adhesive tape or sheet having high tacky adhesive characteristics, creep characteristics, etc., by applying a tacky adhesive layer to one or both surfaces of a void-free resin layer obtained by curing a composition containing respective specific amounts of an acrylate prepolymer and a polymerizable monomer. CONSTITUTION: A tacky adhesive layer preferably composed of an acrylic resin (preferably having a glass transition point of $\leq -20^{\circ}\text{C}$ and a weight-average molecular weight of 150,000-1,500,000) is applied to one or both surfaces of an essentially void-free resin layer produced by curing a radiation curable resin composition containing (A) 10-90wt.% of an acrylate prepolymer (having a weight-average molecular weight of preferably $\geq 50,000$) and (B) 90-10wt.% of a polymerizable monomer [preferably composed mainly of an acrylic acid ester monomer of formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$; (R is a 2-18C straight or branched-chain alkyl, etc.)]. The resin layer preferably has an elongation at break of 300-5,000% and a tensile stress of 0.1-6kg/cm² at 200% elongation.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295856

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J U		C 0 9 J 7/02	J J U
	J J W			J J W
	J K P			J K P

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-124585

(22) 出願日 平成7年(1995)4月26日

(71) 出願人 000004592

日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

(72) 発明者 中里 幸徳

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社社宅3-204

(72) 発明者 吉岡 崇

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社社宅3-302

(72) 発明者 江端 範充

栃木県佐野市米山南町53 日本カーバイド
工業株式会社佐野寮

(54) 【発明の名称】 粘着テープもしくはシート

(57) 【要約】

【目的】 高度の粘着特性、クリープ特性、曲面適応性等を備え、さらに粘着剤層の形成時や貯蔵時における圧力、熱、湿度、光などの外的要因にも安定な粘着物性を有し、生産性も良好な粘着テープを提供すること。

【構成】 実質的に気泡を含まない樹脂層(I)の片面もしくは両面に粘着剤層(II)を設けてなる粘着テープにおいて、該樹脂層(I)が下記(A)及び(B)、(A) アクリレート系プレポリマー 10~90重量%、及び、(B) 重合性単量体 90~10重量%を含有してなる放射線硬化型樹脂組成物の硬化された樹脂層であることを特徴とする粘着テープ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】実質的に気泡を含まない樹脂層(I)の片面もしくは両面に粘着剤層(II)を設けてなる粘着テープもしくはシートにおいて、該樹脂層(I)が下記(A)及び(B)、

(A) アクリレート系プレポリマー 10～90重量%、及び、

(B) 重合性単量体 90～10重量%を含有してなる放射線硬化型樹脂組成物の硬化された樹脂層であることを特徴とする粘着テープもしくはシート。

【請求項2】アクリレート系プレポリマー(A)の重量平均分子量が5万以上である請求項1記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項3】重合性単量体(B)が、下記一般式(1)、

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}^1 \cdots \cdots (1)$$

(式中、 R^1 は炭素数2～18の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数12～18の直鎖もしくは分枝アルケニル基、炭素数6～8のシクロアルキル基又は炭素数7～12のアラルキル基を示す)で表わされるアクリル酸エステル単量体を主成分含有してなるものである請求項1記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項4】アクリル酸エステルの単独重合体のガラス転移点が -10°C 以下である請求項3記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項5】樹脂層(I)の破断伸度が300～5000%である請求項1記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項6】樹脂層(I)の伸度200%における抗張力が $0.1 \sim 6 \text{ kg/cm}^2$ である請求項1又は5に記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項7】粘着剤層(II)がアクリル系樹脂からなる請求項1記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項8】アクリル系樹脂のガラス転移点が -20°C 以下である請求項7記載の粘着テープもしくはシート。

【請求項9】アクリル系樹脂の重量平均分子量が15～150万の範囲内である請求項7又は8に記載の粘着テープもしくはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車のサイドモール、建築用内装材、外装材、電気部品、看板、ディスプレイ等の各種成形体の固定用に用いることのできる、クリープ特性、接着力及び曲面適用性に優れた粘着テープもしくはシートに関し、詳しくは、実質的に気泡を含まない特定の樹脂層(I)の片側又は両面に粘着剤層(II)を設けてなる粘着テープもしくはシートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、上記の如き各種成形体表面に、各種の部品等を両面テープ等により固定することは広く行われている。しかし、粘着剤層の接着力不足、クリープ特性の劣悪さ、曲面接着のしにくさ、該粘着剤層

の形成時や貯蔵時における圧力、熱、湿度、光などの外的要因による物性変化等、幾多の課題が存在している。これに対して粘着剤自体の改良、粘着剤層の間に不織布、発泡シートなどのフィルムやシートをサンドウィッチする方法、粘着剤層内に気泡を含有させたり、ガラスバルーン等の中空体を含有させたりする方法等が提案されている。

【0003】しかしながら、例えば粘着剤自体の改良のみでは、接着力とクリープ特性との相反する性質を共に十分に満足させることは容易ではなく、実際に産業上の要望を十分に満たすことは困難な状況である。

【0004】粘着剤層の間に不織布やプラスチックなどの硬いシートをサンドウィッチする方法では、柔軟性に欠け、接着力、曲面適応性などの点で必ずしも満足できるものとはなっていない。また発泡シートをサンドウィッチする場合も、硬い発泡シートであれば不織布をサンドウィッチした時と同様の欠点を有し、柔らかいシートでは、使用時の加圧が高すぎると凹みを生じてその部分の復元が難しくなり、接着不十分な部分が生じたり、発泡シートと粘着剤との界面において剥離を起こしたりするなどの問題点がある。

【0005】さらに粘着剤層内に気泡を含ませる方法では、発泡シートサンドウィッチの場合と同様に、使用時の加圧が高すぎると凹みを生じることがあり、また、耐吸水性、耐吸湿性等の粘着剤シートとしての物性を低下させることが多く、さらに、粘着剤層内にガラスバルーン等の中空体を含有させる場合には、製造時における該中空体の均一分散の困難さ、攪拌混合による不均一な破碎などの問題が避けられず、そのため安定した品質の粘着テープもしくはシートを得ることは容易ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、粘着テープもしくはシートについての従来の各種提案には、それぞれ回避しがたい欠点が存在して、前記の諸課題を同時に解決した優れた粘着テープもしくはシートは未だ完成されていないのが実情である。本発明はこれら諸問題を同時に解決しようとするものである。

【0007】かくして本発明の目的は、上記欠点に鑑み、高度の粘着特性、クリープ特性、曲面適応性等を備え、さらに粘着剤層の形成時や貯蔵時における圧力、熱、湿度、光などの外的要因にも安定な粘着物性を有し、生産性も良好な粘着テープもしくはシートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、実質的に気泡を含まない樹脂層(I)の片面もしくは両面に粘着剤層(II)を設けてなる粘着テープもしくはシートにおいて、該樹脂層(I)が下記(A)及び(B)、

【0009】(A) アクリレート系プレポリマー 10～90重量%、及び、

【0010】(B) 重合性単量体 90～10重量%を含有してなる放射線硬化型樹脂組成物の硬化された樹脂層であることを特徴とする粘着テープもしくはシートを提供することを目的とするものである。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の粘着テープもしくはシートにおいて、樹脂層(I)に用いられるアクリレート系プレポリマー(A)としては、例えば、ウレタンアクリレートプレポリマー、ポリエステルアクリレートプレポリマー等が挙げられる。

【0013】上記ウレタンアクリレートプレポリマーとしては、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーに、水酸基を含有する(メタ)アクリレートを反応させて得られるもの、又は、ポリイソシアネート化合物と水酸基を含有する(メタ)アクリレートとを反応させて得られる末端イソシアネートウレタンプレポリマーにポリオール化合物を反応させて得られるものなどが使用できる。

【0014】上記のポリイソシアネート化合物としては、例えば、1,3-もしくは1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート(以下TDIと略記することがある)、1,3-もしくは1,4-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記することがある)などの芳香族ジイソシアネート化合物；例えば、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、上記芳香族ジイソシアネート化合物の水素添加物、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネート化合物；これらジイソシアネートの2量体又は3量体；これらジイソシアネートと、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール(以下PEGと略記することがある)、ポリプロピレングリコール(以下PPGと略記することがある)、ポリテトラメチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン等の2価又は3価のポリオールとのアダクト体；などを例示できる。

【0015】前記のポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルエーテルポリオールなどが挙げられる。

【0016】ポリエステルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-もしくは1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、グリセロール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール等の多価アルコール；と、例えば、アジピン酸、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、フ

マル酸、マレイン酸、コハク酸、セバシン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ドデカンジカルボン酸等の多価カルボン酸；又は、例えば、アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フマル酸ジメチル、マレイン酸ジメチル等の多価カルボン酸のアルキルエステル；との縮合物、並びに、ラクトン重合体などを上げられる。

【0017】また、前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、PEG、PPG、ポリテトラメチレングリコール、PEG・PPGブロックポリマー等が挙げられ、ポリエステルエーテルポリオールとしては、前記ポリエステルポリオールにエチレンオキシド等のアルキレンオキシドを付加させたもの、ポリエーテルポリオールと上記多価カルボン酸とを縮合させた末端に水酸基を有するものなどが挙げられる。

【0018】これらポリオール化合物は、好ましくは分子量500以上、特に1000～4000のものであるのが好ましい。

【0019】前記水酸基を含有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が上げられる。

【0020】前記ウレタンアクリレートプレポリマー製造する際のウレタン化反応は、無触媒下でも進行するが、例えば、トリエチルアミン等の第三級アミン、例えば、ジブチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジアセテート等の有機金属化合物類、あるいは、塩化錫類のような公知な触媒を使用してもよい。また、このウレタン化反応の反応温度は、常温から100℃が好ましく、特に50～80℃が好ましい。

【0021】本発明に使用できるポリエステルアクリレートとしては、前記の多価カルボン酸又はそのアルキルエステルと、多価アルコール又は前記ポリエーテルポリオールとの反応生成物であるポリエステル化合物に、(メタ)アクリル酸化合物との反応により得られるものである。

【0022】(メタ)アクリル酸化合物としては、カルボキシル基を有するアクリル酸、メタアクリル酸；前記水酸基を含有する(メタ)アクリレート；イソシアネート基を有する(メタ)アクリロイルイソシアネート等が上げられる。

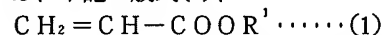
【0023】前記ポリエステルアクリレートプレポリマー製造する際のエステル化反応は、無触媒下でも進行するが、例えば、ジブチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジアセテート等の有機金属化合物類、又は、塩化錫類、酸化有機錫類のような公知の触媒を使用してもよい。エステル化反応の反応温度は80～300℃が好ましく、特に1

00~200℃が好ましい。

【0024】本発明におけるアクリレート系プレポリマー(A)は、その重量平均分子量(以下、 M_w と略記することがある)が、通常5万以上、特には7万~30万であることが好ましい。 M_w の値が該下限値以上であれば、得られる樹脂層(I)の引張伸びと凝集力とが良好なバランスを有しているので好ましく、該上限値以下であれば、樹脂層(I)を形成する時の組成物の塗工に際して、作業性のよい良好な粘度が得られるので好ましい。

【0025】なお本発明における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)法により分析し、標準ポリスチレンの分子量校正曲線によって求められた値をいう。

【0026】本発明における重合性単量体(B)としては、下記一般式(1)、



【0027】(式中、 R^1 は炭素数2~18、好ましくは2~8の直鎖もしくは分枝アルキル基、炭素数12~18の直鎖もしくは分枝アルケニル基、炭素数6~8のシクロアルキル基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す)

【0028】で表わされるアクリル酸エステル単量体(b-1)を主成分含有するものを使用するのが好ましい。該重合性単量体(B)としてこのようなアクリル酸エステル単量体(b-1)を用いると、得られる樹脂層(I)は好適な柔軟性と引張伸びを有するようになるので好ましく、特に R^1 の炭素数が2~8のアクリル酸エステル単量体を用いることにより放射線重合性を一層向上させることができるので好ましい。

【0029】このようなアクリル酸エステル単量体(b-1)の基 R^1 の具体例としては、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、i-オクチル基、2-エチルヘキシル基、i-ノニル基、ラウリル基、ステアリル基等の直鎖もしくは分岐アルキル基；オレイル基等のアルケニル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；などを挙げることができる。

【0030】このような単量体(b-1)の具体例としては、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、i-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、i-ノニルアクリレート、n-ノニルアクリレート、n-ドデシルアクリレート、t-ドデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、オレイルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸エステル単量体を挙げることができる。本発明においては、これらアクリル酸エステル単量体の中から1種又は2種以上の単量体を適宜選択して用いることができる。

【0031】本発明においては、これらアクリル酸エステル単量体のうち、単独重合体のガラス転移点(以下、 T_g と略記することがある)が-10℃以下のアクリル酸エステル単量体を用いるのが特に好ましい。このようなアクリル酸エステル単量体の具体例としては、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、i-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、i-ノニルアクリレート、n-ノニルアクリレート、n-ドデシルアクリレート等を挙げることができる。

【0032】なお本発明において、ガラス転移点(T_g)は以下の方法で測定した値をいう。

【0033】ガラス転移点の測定

厚さ約0.05mmのアルミニウム薄製の、内径約5mm、深さ約5mmの円筒型のセルに、試料として重合体の溶液又は分散液を約10mgを秤取し、100℃で2時間乾燥したものを測定試料とする。セイコー電子工業(株)製「SSC-5000型」示差熱走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)を用い、-150℃から昇温速度10℃/minで測定する。

【0034】前記重合性単量体(B)における前記アクリル酸エステル単量体(b-1)の使用量は、該重合性単量体(B)の合計100重量%中、例えば50重量%以上、好ましくは70~99.8重量%、特に好ましくは80~99重量%であるのが好適である。単量体(b-1)をこの使用量範囲とすることにより、好適な柔軟性と引張伸びを有するようになる。

【0035】本発明における重合性単量体(B)としては、前記一般式(1)のアクリル酸エステル単量体(b-1)と共に、必要に応じて、分子中に1個のラジカル重合性不飽和基の他に少なくとも1個の官能基を有する単量体(以下、官能性単量体と称することがある)(b-2)を用いることができる。

【0036】このような官能性単量体(b-2)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸；例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基又は置換アミド基含有単量体；例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アリルエーテル、グリシジルビニルエーテル等のエポキシ基含有単量体；例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体；例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基又は置換アミノ基を有する単量体；例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルメトキシシ

ラン等の活性珪素含有単量体；例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリル-*i*-シアヌレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアルコキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の2個以上のエチレン系不飽和基を有する単量体(以下、ポリ不飽和単量体ということがある)；等の単量体群を挙げることができる。

【0037】前記重合性単量体(B)における前記官能基性単量体(b-2)の使用量は、該重合性単量体(B)の合計10重量%中、例えば、25重量%以下、好ましくは0.2~20重量%、特に好ましくは1~10重量%程度の量を例示できる。単量体(b-2)の使用量が該上限値以下であれば、形成される樹脂層(I)の好適な柔軟性が失われたり引張伸びが過少となったりすることもないので好ましく、一方、その使用量が該下限値以上となるようにすることにより形成される樹脂層(I)の凝集力を向上させることができるとともに、粘着剤層(II)との密着性も向上させることができるので好ましい。

【0038】本発明における重合性単量体(B)としては、前記一般式(1)のアクリル酸エステル単量体(b-1)及び必要に応じて用いられる官能基性単量体(b-2)とともに、更に必要に応じて、これら単量体(b-1)及び(b-2)と共重合可能な共単量体(b-3)を使用することができる。このような共単量体(b-3)としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*i*-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、*i*-ノニルメタクリレート、*n*-ドデシルメタクリレート、*i*-ドデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、オレイルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル単量体；例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「パーサチック酸ビニル」(商品名)等の飽和脂肪酸ビニルエステル単量体；例えば、ジブチルマレート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジオクチルマレート、ジオクチルフマレート、ジオクチルイタコネート等の不飽和ジカルボン酸の炭素数1~18の直鎖もしくは分枝アルキルエステル；例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニ

ルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体；等を例示することができる。

【0039】前記重合性単量体(B)における前記官能基性単量体(b-3)の使用量は、該重合性単量体(B)の合計10重量%中、一般には50重量%以下、好ましくは30重量%以下程度の量が好適である。共単量体(b-3)の使用は、該共単量体の種類によっても変わり得るので一義的には使用量はきめられないが、好適な柔軟性と引張伸びとのバランス及びこれらと凝集力とのバランスなどを所望に応じて調節するのに役立つので、そのような目的に合致するように前記範囲量で適宜に選択することができる。この共単量体(b-3)の使用量が該範囲量の上限値以下であれば、好適な柔軟性が損なわれたり引張伸びが過少となったりすることもないので、共単量体(b-3)を使用する場合には、該範囲量で適宜に選択利用するのがよい。

【0040】本発明における樹脂層(I)中に含有されるアクリレート系プレポリマー(A)及び重合性単量体(B)の割合は、該成分(A)及び(B)の合計100重量%に対して、アクリレート系プレポリマー(A)10~90重量%、好ましくは20~80重量%、重合性単量体(B)10~90重量%、好ましくは20~80重量%であることが必要である。該アクリレート系プレポリマー(A)の含有割合が該上限値を超えて多過ぎると常温で塗工することが困難となり好ましくなく、また該下限値未満と少な過ぎると柔軟性と引張伸びが不十分でなくなるので好ましくない。

【0041】本発明における樹脂層(I)は、アクリレート系プレポリマー(A)及び重合性単量体(B)を含有してなる放射線硬化型樹脂組成物を、放射線の照射により硬化させることにより形成される。放射線としては、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線もしくはX線などの電離性放射線を挙げることができるが、装置上の問題、取り扱いの容易さ、及び、貯蔵安定性のより優れたものを用い得ること等の観点より紫外線又は電子線の使用が好ましく、紫外線の使用が特に好ましい。

【0042】本発明の放射線硬化型樹脂組成物は、放射線として紫外線を用いる場合には、前記アクリレート系プレポリマー(A)、重合性単量体(B)の他に紫外線重合開始剤(以下、UV開始剤と略称することがある)を併用することができる。

【0043】上記UV開始剤としては、例えば、ジアセチル、ビベンゾイル、ベンゾフェノン、 ω -プロモアセトフェノン、 α -ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、クロロアセトン、ベンゾキノン、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-クロロントラキノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-*i*-プロピルエーテル、ベンゾイン-*i*-ブチルエーテル、クロロチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール

などを挙げられ、その使用量は、前記アクリレート系プレポリマー(A)、重合性単量体(B)の合計100重量部に対し、0.01~15重量部程度の量を例示することができる。

【0044】本発明における樹脂層(I)は、適宜必要に応じて、例えば、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル系、トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系、プロセスオイルなどの可塑剤；例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニンブルー等の有機又は無機の着色剤；例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム、シリカ、水酸化アルミニウム、ガラス粉末、ガラスパール等々の無機充填剤；防腐剤などの公知の添加物を添加しても良い。

【0045】前記樹脂層(I)の厚みは、一般に50~5000 μm 、好ましくは100~3000 μm 程度であることが適当である。

【0046】本発明においては、樹脂層(I)の破断伸度は300~5000%、好ましくは500~3000%であるのがよい。破断伸度が該下限値以上であれば、得られる粘着テープもしくはシートの接着力が不十分となるなどのトラブルがなく、また曲面適応性にも優れており本発明の目的を達成することができるので好ましい。一方該上限値以下であれば、一般に良好なクリープ性能を維持することができるので好ましい。

【0047】また樹脂層(I)の伸度200%における抗張力(以下、200%モジュラスということがある)は、該樹脂層(I)の柔軟性のよさ、凝集力のよさ等の観点から、通常0.1~6 kg/cm^2 、好ましくは0.5~5 kg/cm^2 であるのがよく、さらに樹脂層(I)の破断強度は、その樹脂層(I)の200%抗張力以上であるのが好ましい。

【0048】本発明に用いる前記樹脂層(I)は、実質的に気泡を含まないことを特徴とするものである。気泡を含むと、得られる粘着テープもしくはシートの表面平滑性が損なわれがちになるため、接着力が不十分であったり、吸水、吸湿するなどの外界の影響を受け易く、粘着物性を長期間安定に保持することが困難となり、また、使用時の加圧が強すぎると凹みを生じてその部分が復元しにくくなり、部分的に接着不良を起こすことがあるなど種々の問題点を抱えることになる。なお、上記の「実質的に気泡を含まない」とは、これらの問題を生じ得ない程度の気泡の存在を排除するものではない。

【0049】本発明において粘着剤層(II)の形成のために使用される粘着性樹脂としては特に限定されるものではなく、例えば、アクリル系樹脂、天然もしくは合成ゴム系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などを挙げることができる。

【0050】上記のアクリル系樹脂としては、例えば、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート等のアクリル酸エステルを主体とするアクリル酸エステル(共)重合体；天然もしくは合成ゴム系樹脂としては、例えば、天然ゴム、ブタジエン

重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム等；オレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、プロピレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体；などを挙げることができる。

【0051】これら粘着性樹脂のうち、耐候性の優秀さ等の観点からアクリル系樹脂の使用が好ましい。該アクリル系樹脂のTgは、一般に-20℃以下であり、-30℃以下であることが好ましい。またそのMwは15~150万、特に25~100万であることが好ましい。

【0052】なお上記粘着性樹脂のMwは、前記樹脂層(I)におけるアクリル系プレポリマー(A)のMwと同様の方法で、また、該粘着性樹脂のTgは、前記樹脂層(I)における重合性単量体(B)の単独重合体のTgと同様の方法で測定した値をいう。

【0053】本発明に好適に用いられるアクリル系樹脂としては、上記のように、例えば、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、i-オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-ノニルアクリレート、i-ノニルアクリレート等のアクリル酸エステル(以下、主単量体と称することがある)の(共)重合体；

【0054】又は、これらの主単量体を主成分量用い、これらに必要なに応じて、その他のアクリル酸エステル(例えば、メチルアクリレート、t-ブチルアクリレート等)、メタクリル酸エステル(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート等)、飽和脂肪酸ビニルエステル[例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、「バーサチック酸ビニル」(商品名)等]、芳香族ビニル単量体(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等)、シアン化ビニル単量体(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)、ハロゲン化ビニル単量体(例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、オレフィン系単量体(例えばエチレン、プロピレン、n-ブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等)などの該主単量体と共重合可能な単量体(以下、共単量体と称することがある)を共重合したアクリル酸エステル系共重合体；

【0055】更に必要なに応じて、該主単量体、共単量体と共に、前記官能性単量体を共重合した反応性アクリル酸エステル系共重合体；等を挙げることができる。

【0056】このような官能性単量体としては、前記重合性単量体(B)において例示した、不飽和カルボン酸、アミド基又は置換アミド基含有単量体、エポキシ基含有単量体、水酸基含有単量体、アミノ基又は置換アミノ基

を有する単量体、活性珪素含有単量体、ポリ不飽和単量体等の単量体群を挙げることができる。

【0057】本発明に用いることのできるアクリル系樹脂は、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合、又は紫外線、電子線等による放射線重合、イオン重合、付加重合、重縮合などの従来公知の方法で製造することができる。

【0058】本発明の粘着テープもしくはシートにおいて、樹脂層(I)の両面に粘着剤層(II)を設けるときには、それぞれの面の粘着剤層を同一系統の同種又は異種の粘着性樹脂により形成することが好ましいが、必ずしもそれに限定されるものではなく、得られる粘着テープもしくはシートの用途によっては、異なる系統の粘着性樹脂を使用することもできる。

【0059】本発明における粘着剤層(II)は、必要に応じて、適宜架橋することができる。ただしこの場合には、該粘着剤層の柔軟性と引張伸びとのバランス、接着力と凝集力とのバランスを失わないように配慮することが重要である。

【0060】上記の架橋の方法としては、粘着性樹脂の製造時に前記樹脂層(I)の重合性単量体(B)として例示したポリ不飽和基単量体(ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサジエンアクリレート等)を共重合して内部架橋する方法；例えば、粘着性樹脂の製造時にアクリル酸等の不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基含有単量体、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有単量体、N-メチロールアクリルアミド等の置換アミド基含有単量体、ビニルトリエトキシシラン等の活性珪素含有単量体などの官能性単量体を共重合して粘着性樹脂に官能基を導入しておいた後、ポリイソシアネート化合物、シラン系化合物、有機金属化合物、ポリエポキシ化合物、アジリジン化合物、アミノ化合物などの架橋剤を添加反応させる方法；例えば、粘着性樹脂に、必要に応じて前記ポリ不飽和基単量体及び前記UV開始剤を添加分散させた後、紫外線、電子線等の放射線を照射して架橋する方法；等を挙げることができる。

【0061】上記架橋剤のうち、ポリイソシアネート系化合物としては、前記樹脂層(I)においてアクリレート系プレポリマー(A)に用いられる、芳香族ジイソシアネート化合物、脂肪族又は脂環族ジイソシアネート化合物、これらジイソシアネートの2量体又は3量体、これらジイソシアネートと2価又は3価のポリオールとのアダクト体などを使用できる。

【0062】またブロック化イソシアネート化合物も使用することができ、例えば、トリメチロールプロパントリトリレンジイソシアネートメチルエチルケトオキシムアダクトなど、前記ポリイソシアネート化合物に、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキシルアルコール、ベンジルアルコ

ール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、フェノール等の脂肪族、脂環族又は芳香族アルコール；例えば、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノールなどのヒドロキシ第3アミン；例えば、アセトキシム、メチルエチルケトオキシム等のケトオキシム類；例えば、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル、マロン酸エステル等の活性メチレン化合物；ε-カプロラクタム等のラクタム類；などの揮発性低分子活性水素化合物を付加させたものを挙げることができる。

【0063】シラン系化合物としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等；

【0064】有機金属化合物としては、例えば、i-プロピル(トリ-i-ステアロイル)チタネート、i-プロピル(トリオクタノイル)チタネート、i-プロピルトリス(ジオクチルピロホスフェイト)チタネート、チタニウムジ-i-ステアレートオキシアセテート、チタニウムテトラ-i-プロピレート、チタニウムテトラ-2-エチルヘキシレート、テトラオクチレングリコールチタネート、トリエタノールアミンチタニウムジ-i-プロピレート、チタニウムラクテートのアンモニウム塩、ポリアルキルチタネート、ポリチタニウムアシレート(チタニウムテトラブチレートの重合体、チタニウムオレートの重合体)、アルミニウムトリ-i-プロピオネート、アルミニウムトリ-s-ブチレート、モノ-s-ブトキシアルミニウムジ-i-プロピオネート、エチルアセトアセテートアルミニウムジ-i-プロピオネート、エチルアセトアセテートアルミニウムジ-i-プロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリシアセチルアセトネート、アンチモンブチレート、ジルコニウム-s-ブチレート、ジルコニウムジエトキシ-t-ブチレート、ハフニウム-t-ブチレートなど、

【0065】エポキシ化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジエンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等；アジリジン化合物としては、前記ポリイソシアネート化合物とエチレンイミンとの反応生成物、例えば、MDIとエチレンイミンとの反応生成物等；アミノ樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、ユリア樹脂、メラミン-ユリア樹脂、メラミン-フェノール共縮合樹脂などが例示できる。

【0066】これら架橋剤の使用量は、前記粘着性樹脂100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0.5~5重量部程度である。また、架橋促進剤として各種触媒等の

併用も必要に応じて行うことができる。

【0067】本発明における上記粘着剤層(II)の一層の厚みは、一般に10~500 μ m、好ましくは10~100 μ m程度であるのが適当である。

【0068】前記粘着剤層(II)を設けるに際しては、下塗り剤を用いたり、前記樹脂層(I)の表面をコロナ放電処理等することにより、樹脂層(I)と粘着剤層(II)とをさらに強固に接着することができる。

【0069】本発明の粘着テープもしくはシートの製造は、従来公知の任意の方法が採用される。即ち、例えば、前記のアクリレート系プレポリマー(A)と重合性単量体(B)との調合液を例えば、ドクターブレードコーター等を用いて離型紙上に適宜の厚さで塗布し、放射線により硬化させ、更に必要に応じて積層して樹脂層(I)を形成する。またこれとは別に粘着性樹脂の有機溶媒液をそのまま、又は、必要に応じて架橋剤を添加して、同様に離型紙上に塗布、乾燥し、必要に応じて硬化、積層させて粘着剤層(II)を形成する。先に得られた樹脂層(I)の片面又は両面に粘着剤層(II)を積層して本発明の粘着テープもしくはシートを得る。

【0070】樹脂層(I)の両面に粘着剤層(II)を積層するときには、それぞれの粘着剤層を形成する粘着性樹脂は、得られる粘着テープもしくはシートの用途によって、同一系統の同種又は異種粘着性樹脂であってもよいし、また、系統の異なる粘着性樹脂であってもよい。

【0071】また、前記のようにして得られた樹脂層(I)の片面又は両面に、粘着剤層(II)形成用の粘着性樹脂溶液を塗布、乾燥し、必要に応じて硬化、積層させる方法も採用できる。

【0072】本発明の粘着テープもしくはシートを好適に使用することのできる被着体としては、例えば、紙、織布、編布、不織布、等の繊維製品；鉄、鋼、ステンレス鋼、亜鉛、トタン、ブリキ、銅、黄銅、アルミニウム、ジュラルミン等の各種金属材料；ポリ塩化ビニル、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、熱可塑性ポリウレタン等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂；ガラス、セラミックス、スレート、モルタル、コンクリート等の無機質材料；木材、石材等の天然素材；等を挙げることができる。

【0073】具体的には、粘着テープもしくはシートを、例えば、銘板、ロックウール板、石膏ボード、看板、ディスプレイ用文字、家電部品、自動車等の車両のサイドモール等の上記被着体で形成された成形体表面に従来公知の方法、例えば、ロール圧着法などにより貼付し、これをさらに他の被着体に貼付けるなどして使用することができる。

【0074】

【発明の効果】本発明の粘着テープもしくはシートは、実質的に気泡を含まない樹脂層(I)の片面又は両面に、粘着剤層(II)を設けてなるものであるため、これを使用する際の強い圧力などによってその物性が左右されることがなく、従来技術で離し得なかった接着力、クリープ特性、曲面適応性等の全てに優れた粘着物性を有する構造物が得られた。

【0075】気泡やガラスバルーン等を含む従来の粘着テープもしくはシートは、限界を超える圧力によって、製造時又は使用時に気泡やガラスバルーン等の破壊があるなど、外的条件によって粘着物性が変化し、不安定であるが、本発明の粘着テープもしくはシート又はシートは、安定的に優れた粘着物性を有する。

【0076】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0077】なお、物性の測定方法は次の通りである。

【0078】(1) 樹脂層(I)の200%モジュラス、破断伸度及び破断強度

樹脂層(I)を、15mm×75mmに切出して試験片とし、これを24時間標準状態(23℃、65%RH)で放置した後、標準状態でつかみ間隔25mm、剥離速度100mm/分の条件でその引張試験を行い、その200%モジュラス、破断伸度及び破断強度を測定する。

【0079】(2) 粘着シートの剪断強度

2枚のアルミニウム板(厚み0.8mm、巾25.4mm、長さ100mm)を25mm×25mmの両面粘着シートを介して接着し、10kgの荷重を接着面に約10分間加え、次いで72時間標準状態(23℃、65%RH)で放置した後、標準状態で50mm/minの速度で引張り、剪断強度を測定し、クリープ特性の目安とした。

【0080】(3) 粘着シートの接着力

両面粘着シートの片面に、アルミニウムを蒸着した厚さ50 μ mのポリエステルテレフタレート(PET)フィルムのアルミニウム蒸着面が接するようにして貼り合わせ、幅25mmに切出して試験片とし、これをJIS R-6253に規定する#280の耐水研磨紙で磨いたSUS 304のステンレス鋼板に、JIS Z-0237の方法に従って圧着し、次いで24時間標準状態(23℃、65%RH)で放置した後、標準状態で剥離速度100mm/分の条件でその180°剥離強度(kg/25mm)を測定する。

【0081】アクリレート系プレポリマーの製造方法
参考例1

還流冷却管、温度計、攪拌機及び滴下装置を取付けたセパブルフラスコ中に、有機溶媒としてエチルアセテート(EAc)を110重量部、ポリオール化合物としてポリエーテルポリオールであるPPG(分子量3000)150重量部及びポリイソシアネート化合物として「コロネート 437 0」[MDIのポリテトラメチレングリコールアダクト体、

イソシアネート含有量15重量%；日本ポリウレタン(株)製〕30.8重量部を混合し、この混合物にジブチル錫ジラウレート0.308重量部を触媒として配合して、75℃で3時間反応させた。次いでこの反応混合物に、水酸基を含有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)を2.2重量部添加し、赤外線分光(IR)分析によりイソシアネートの吸収が無くなるまで反応を続けた。得られたウレタンアクリレートプレポリマー溶液の固形分は約62.5重量%、該プレポリマーのM_wは約10万であった。

【0082】参考例2

参考例1において、「コロネート 4370」を30.8重量部用いる代わりに、33.4重量部用い、75℃で3時間反応させる代わりに2時間反応させ、次いでHEAを2.2重量部添加する代わりに3.1重量部添加する以外は参考例1と同様にしてウレタンアクリレートプレポリマーを調整した。得られたウレタンアクリレートプレポリマー溶液の固形分は約62.9重量%、該プレポリマーのM_wは約5万であった。

【0083】参考例3

参考例1に用いたと同様のセパラブルフラスコ中に、有機溶媒としてEAcを1000重量部、ポリエーテルポリオールとしてPPG(分子量3000)1550重量部、及び、多価カルボン酸アルキルエステルとしてアジピン酸ジメチル87.0重量部を混合し、この混合物にジブチル錫ジラウレートを8.2重量部を触媒として配合して、130℃で5時間反応させた。次いでこの反応混合物に(メタ)アクリル酸化合物として、アクリル酸(AA)を0.04重量部添加し反応を続けた。得られたポリエステルアクリレートプレポリマー溶液の固形分は約62重量%、該プレポリマーのM_wは約10万であった。

【0084】アクリル系粘着性樹脂溶液の製造方法

参考例4

参考例1で用いたと同様のセパラブルフラスコ中に、ブチルアクリレート(BA)90重量部、アクリル酸(AA)10重量部、アゾビス-*i*-ブチロニトリル(AIBN)0.3重量部、エチルアセテート(EAc)100重量部を混合して混合物を調製した。そして、初期仕込みとして、この混合物の25重量%をセパラブルフラスコに入れ、攪拌しながら加熱し、内温80~85℃還流下で40分間重合を行った。次に内温を80~85℃に保持しながら、混合物の残量75重量%を約60分に亘り逐次滴下した。更に120分間還流温度に保った後、トルエン50重量部を加えて希釈し、固形分約35重量%、粘度9000cps(B型回転粘度計、25℃、10rpm)のアクリル系粘着性樹脂溶液を得た。この粘着性樹脂のM_wは65万、T_gは-46℃であった。

【0085】実施例1

還流冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置及び減圧装置を取付けたセパラブルフラスコ中に、参考例1で得られたウレタンアクリレートプレポリマー溶液80重量部(固形

分約50重量部)を仕込み、フラスコ内を100℃以下、10mmHg以下に加熱減圧してEAcを留去し、次いで該フラスコ内を約100℃に保ちながら、重合性単量体(B)のブチルアクリレート(BA)49重量部を添加して均一になるまでよく混合した後、室温まで冷却して重合性単量体(B)の2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)1重量部及びUV開始剤「イルガキュアー 500」〔日本チバガイギー(株)製〕(IC-500)1重量部加えて均一に混合して紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた該組成物に用いられたアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、該組成物の粘度及び塗工性を表1に示した。

【0086】得られた紫外線硬化型樹脂組成物を剥離処理されたPETシート(以下、PETセパと略称することがある)上にドクターブレードを用いて塗工し、該組成物層の上方及びPETセパ面の両面より合計2400mJ/cm²の紫外線(UV)を照射して硬化させ、厚さ約300μmの樹脂層(I)を得た。得られた良好な柔軟性を有する樹脂層(I)の性状(破断伸長率、破断強度)を測定した。用いた紫外線硬化型樹脂組成物の塗工性を表1に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の性状を表2に、

【0087】次に参考例4で得られたアクリル系粘着性樹脂溶液286重量部(固形分約100重量部)と架橋剤としてイソシアネート化合物「コロネート L」〔商品名:TDIのトリメチロールプロパンアダクトの約45%酢酸エチル溶液:日本ポリウレタン(株)製〕5.6重量部(固形分約2.5重量部)とを十分に混合してイソシアネート架橋型の粘着性樹脂組成物を調製した後、これを剥離紙上に塗布し100℃で3分乾燥して、厚さ約50μmの粘着剤層(II)を得、これを上記樹脂層(I)の両面に積層してから室温で7日間放置して粘着剤層(II)をほぼ完全に架橋させて粘着シートを作成した。この粘着シートを使用して各種粘着物性(剪断力、接着力)を測定した。粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、架橋方法、並びに、各種粘着物性を表3に示した。

【0088】実施例2~3

実施例1において、参考例1で得られたウレタンアクリレートプレポリマー(A)と重合性単量体(B)との配合割合(BAとHEAとの使用割合は不変)を変え、又は、重合性単量体(B)を使用しない以外は実施例1と同様にして紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた紫外線硬化型樹脂組成物を用い、以下実施例1と同様にして粘着シートを得た。これらの粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0089】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、

10

20

30

40

50

並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。

【0090】比較例 1

実施例 1 で用いたと同様のセパラブルフラスコ中に、参考例 1 で得られたウレタンアクリレートプレポリマー溶液 160 重量部（固形分約 100 重量部）及び UV 開始剤「IC-500」1 重量部を仕込み、室温で均一に混合して紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた該組成物を PET セパ上にドクターブレードを用いて塗工し、40℃で 24 時間乾燥して皮膜を形成させた後、その皮膜の上方及び PET セパ面の両面より合計 2400 mJ/cm² の紫外線 (UV) を照射して硬化させ、厚さ約 300 μm の樹脂層(I)を得た。この樹脂層(I)を用い、以下実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。これらの粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0091】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。

【0092】比較例 2

実施例 1 で用いたと同様のセパラブルフラスコ中に、重合性単量体(B)である BA 49 重量部、HEA 1 重量部及び UV 開始剤「IC-500」1 重量部を仕込み、室温で均一に混合して紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた該組成物は PET セパ上に塗工することができず、樹脂層(I)を形成することができなかった。

【0093】実施例 4～5

実施例 1 において、参考例 1 で得られたウレタンアクリレートプレポリマー(A)の溶液を 80 重量部（固形分約 50 重量部）用いる代わりに、参考例 2 で得られたウレタンアクリレートプレポリマー(A)の溶液を 重量部（固形分約 80 重量部）又は 重量部（固形分約 65 重量部）用い、これに伴って使用する重合性単量体(B)の BA と HEA との使用割合は変えずにその合計量を変える以外は実施例 1 と同様にして紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた紫外線硬化型樹脂組成物を用い、以下実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。これらの粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0094】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、

並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。

【0095】実施例 6

実施例 1 において、参考例 1 で得られたウレタンアクリレートプレポリマー(A)の溶液を 80 重量部（固形分約 50 重量部）用いる代わりに、参考例 3 で得られたポリエステルアクリレートプレポリマー(A)の溶液を 重量部（固形分約 50 重量部）用いる以外は実施例 1 と同様にして紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた紫外線硬化型樹脂組成物を用い、以下実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。この粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0096】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。

【0097】実施例 7～9

実施例 1 において、重合性単量体(B)として BA 49 重量部及び HEA 1 重量部を用いる代わりに、2-エチルヘキシルアクリレート (EHA) 24.5 重量部、BA 24.5 重量部及び HEA 1 重量部；BA 24.5 重量部、エチルアクリレート (EA) 24.5 重量部及び HEA 1 重量部；又は、BA 47.5 重量部及び AA 2.5 重量部を用いる以外は実施例 1 と同様にして紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた紫外線硬化型樹脂組成物を用い、以下実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。これらの粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0098】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。

【0099】実施例 10～11

実施例 1 において、光重合開始剤として IC-500 を用いる代わりに、「イルガキュア 184」〔日本チバガイギー(株)製〕(IC-184) 又は「イルガキュア 369」〔日本チバガイギー(株)製〕(IC-369) を用いる以外は実施例 1

と同様にして紫外線硬化型樹脂組成物を得た。得られた紫外線硬化型樹脂組成物を用い、以下実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。これらの粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0100】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。

【0101】実施例12

実施例 1 において、UV開始剤を使用せず、樹脂層(I)の硬化に用いる放射線として紫外線 (UV) を合計2400mJ/cm²照射する代わりに、電子線 (EB) を合計 5 Mrad照射する以外は実施例 1 と同様にして電子線硬化型樹脂組成物を得た。得られた電子線硬化型樹脂組成物を用い、以下実施例 1 と同様にして粘着シートを得た。これらの粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0102】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、得られた電子線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹*

* 脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。粘着シートを得た。この粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0103】実施例13

実施例 1 と同様にして樹脂層(I)を形成した後、参考例 4 で得られたアクリル系粘着性樹脂溶液286重量部 (固形分約100重量部) に、架橋剤としてポリ不飽和単量体であるトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) 4.5重量部及びUV開始剤「IC-184」1.5重量部を添加混合して、紫外線硬化型の粘着性樹脂組成物を調整し、これを離紙上に塗布し100℃で3分乾燥した後、形成された粘着剤層の上方より600mJ/cm²の紫外線 (UV) を照射し架橋させて、厚さ約50μmの粘着剤層(II)を得た。この粘着剤層(II)を樹脂層(I)の両面に積層することにより粘着シートを作成した。この粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0104】樹脂層(I)の形成に使用したアクリレート系プレポリマー(A)の種類、使用量及びM_w、重合性単量体(B)の種類及び使用量、UV開始剤の種類及び使用量、並びに、得られた紫外線硬化型樹脂組成物の粘度及び塗工性を表 1 に、該組成物の硬化に使用した放射線の種類及び照射量、並びに、照射後の樹脂層(I)の厚さ及び性状を表 2 に、粘着剤層(II)の形成に使用された粘着性樹脂の種類及び使用量、架橋剤の種類及び使用量、並びに、各種粘着物性を表 3 に示した。粘着シートを得た。この粘着シートを使用して各種粘着物性を測定した。

【0105】

【表 1】

項目	放 射 線 硬 化 型 樹 脂 組 成 物											粘 度	塗工性
	アクリレート系プレポリマー(A)			重 合 性 単 量 体 (B)					U V 開 始 剤				
	種 類	Mw (万)	使用量 (重量部)	組 成 (重量%)					使用量 (重量部)	種 類	使用量 (重量部)		
実験No.				EHA	B A	E A	HBA	A A				(cps)	
実施例 1	参考例 1	10	50		98		2		50	IC-500	1	12000	○
比較例 1	◇	◇	100						0	◇	◇	400000	×~△
実施例 2	◇	◇	35		98		2		65	◇	◇	8000	○
実施例 3	◇	◇	20		◇		◇		80	◇	◇	3500	○
比較例 2	-----	--	0		◇		◇		100	◇	◇	5	×
実施例 4	参考例 2	5	80		◇		◇		20	◇	◇	15000	○
実施例 5	◇	◇	65		◇		◇		35	◇	◇	10000	○
実施例 6	参考例 3	10	50		◇		◇		50	◇	◇	9000	○
実施例 7	参考例 1	◇	50	49	49		◇		50	◇	◇	11000	○
実施例 8	◇	◇	◇		◇	49	◇		◇	◇	◇	13000	○
実施例 9	◇	◇	◇		95			5	◇	◇	◇	12000	○
実施例10	◇	◇	◇		98		2		◇	IC-184	◇	12000	○
実施例11	◇	◇	◇		◇		◇		◇	IC-369	◇	12000	○
実施例12	◇	◇	◇		◇		◇		◇	----	0	12000	○
実施例13	◇	◇	◇		◇		◇		◇	IC-500	1	12000	○

項目 実験No.	樹 脂 層 (I)					
	放 射 線		厚 さ (μ m)	性 状		
	種 類	照 射 量		200%モジュラス (kg/cm ²)	破断伸度 (%)	破断強度 (kg/cm ²)
実施例 1	UV	2400mJ/cm ²	300	1.6	700	4.5
比較例 1	〃	〃	〃	3.4	500	15
実施例 2	〃	〃	〃	1.3	650	4.1
実施例 3	〃	〃	〃	1.0	600	3.2
比較例 2	放射線硬化型樹脂組成物による樹脂層成形不可					
実施例 4	UV	2400mJ/cm ²	300	3.8	500	8.2
実施例 5	〃	〃	〃	2.9	550	7.4
実施例 6	〃	〃	〃	2.1	800	5.1
実施例 7	〃	〃	〃	1.3	800	4.1
実施例 8	〃	〃	〃	1.8	650	5.2
実施例 9	〃	〃	〃	1.7	700	4.4
実施例10	〃	〃	〃	1.6	700	4.6
実施例11	〃	〃	〃	1.5	710	4.5
実施例12	EB	5 Mrad	〃	1.6	700	4.5
実施例13	UV	2400mJ/cm ²	〃	1.6	700	4.5

【0107】

* * 【表3】

項目 実験No.	粘 着 剤 層 (II)					粘 着 テ ー プ	
	粘 着 性 樹 脂		架 橋 剤		架橋方法	粘 着 物 性	
	種 類	使用量 (重量部)	種 類	使用量 (重量部)		剪断強度 (kg/cm ²)	接着力 (kg/25mm)
実施例 1	参考例 4	100	コホートL	2.5	室温7日間	9.4	4.8
比較例 1	〃	〃	〃	〃	〃	7.9	2.4
実施例 2	〃	〃	〃	〃	〃	8.7	4.5
実施例 3	〃	〃	〃	〃	〃	8.1	4.2
比較例 2	放射線硬化型樹脂組成物による樹脂層成形不可のため測定不能						
実施例 4	〃	〃	〃	〃	〃	8.3	4.2
実施例 5	〃	〃	〃	〃	〃	8.4	4.3
実施例 6	〃	〃	〃	〃	〃	8.4	4.1
実施例 7	〃	〃	〃	〃	〃	8.7	4.8
実施例 8	〃	〃	〃	〃	〃	9.1	4.5
実施例 9	〃	〃	〃	〃	〃	9.2	4.6
実施例10	〃	〃	〃	〃	〃	9.3	4.6
実施例11	〃	〃	〃	〃	〃	9.5	4.5
実施例12	〃	〃	〃	〃	〃	9.4	4.9
実施例13	〃	〃	TMPTA IC-184	4.5 1.5	UV 架 橋 600mJ/cm ²	8.9	4.2

【0108】

【発明の効果】本発明の粘着テープもしくはシートは、アクリレート系プレポリマー(A)及び重合性単量体(B)のそれぞれ特定量を含有してなる放射線硬化型樹脂組成物の硬化された樹脂層であって、実質的に気泡を含まない樹脂層(I)の片面もしくは両面に、粘着剤層(II)を設けてなるものである。

【0109】本発明の粘着テープもしくはシートは、ク 50

リーブ特性、接着力及び曲面適用性に優れているので凸凹面や曲率の大なる面に良くなじみ、剪断力が加えられても破壊することなく、また粘着剤層の中い実質的に気泡を含まないので、使用時などの加圧に対しても凹みを生じることがなく吸水、吸湿などもほとんどないので、長期間安定な粘着物性を保持することができるという優れた性能を合わせ持っているため、自動車のサイドモール、建材用内装材、外装材、電気部品、看板、ディスプレイ

レイ等の各種形成体固定用の粘着テープもしくはシート

として公的に用いられるほか、広い用途に使用し得る。